

WEST



Generate Collection

Print

L4: Entry 3 of 6

File: DWPI

Oct 27, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1999-018531

DERWENT-WEEK: 199905

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxygen@ scavenger - comprises insoluble powder or granules of inorganic salt, inorganic hydroxide or oxide, basic cpd., and low molecular phenol! cpd..

PRIORITY-DATA: 1997JP-0097398 (April 15, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10287871 A	October 27, 1998		005	C09K015/02

INT-CL (IPC): A23 L 3/349; A23 L 3/358; B01 J 20/22; C09 K 15/02; C09 K 15/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP10287871A

BASIC-ABSTRACT:

An oxygen scavenger comprises powder or granule hardly soluble in water of an inorganic salt, an inorganic hydroxide or an inorganic oxide, water, a basic substance and a low molecular phenolic cpd. Also claimed is : the hardly water soluble solid is one of zeolite, perlite, hydrate silicate, diatomaceous earth, active white clay, silica, kaoline, talc, bentonite, active alumina, gypsum, silica alumina, Ca silicate, Mg oxide, Ca carbonate, Al hydroxide, iron oxide.

USE - The oxygen scavenger is used as sealed in package contg. processed food, agricultural product, metallic articles, precious parts etc.

ADVANTAGE - The oxygen scavenger less generates toxic gas and exhibits rapid absorption of oxygen at low temp.

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-287871

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	P I
C 0 9 K 15/02		C 0 9 K 15/02
B 0 1 J 20/22		B 0 1 J 20/22 A
C 0 9 K 15/08		C 0 9 K 15/08
// A 2 3 L 3/349		A 2 3 L 3/349
3/358		3/358
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)		

(21)出願番号 特願平9-97398

(22)出願日 平成9年(1997)4月15日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 伊藤 弘

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 清水 淑呂

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 山岸 隆文

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(54)【発明の名称】 脱酸薬剤

(57)【要約】

【課題】低温下でも充分な脱酸能力を有する脱酸薬剤を提供。

【解決手段】無機塩、無機水酸化物または無機酸化物の粉体あるいは造粒体である水難溶性固体と、水と、アルカリ性物質および低分子フェノール化合物を混合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機塩、無機水酸化物または無機酸化物の粉体あるいは造粒体である水難溶性固体と、水と、アルカリ性物質および低分子フェノール化合物からなることを特徴とする脱酸素剤。

【請求項2】前記水難溶性固体がゼオライト、バーライト、含水イノケイ酸マグネシウム鉱物、珪藻土、活性白土、シリカ、カオリン、タルク、ベントナイト、活性アルミナ、石膏、シリカアルミナ、ケイ酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、または酸化鉄から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の脱酸素剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脱酸素剤に関するものである。さらに詳しく説明すると、本発明は、低温での脱酸素性能の優れた脱酸素剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】今日、加工食品、農水産品、金属製品、精密部品等の製品の品質保持の手段として脱酸素剤が利用されている。この脱酸素剤は通気性包材中に密封され、加工食品、農水産品、金属製品、精密部品等の製品と共に酸素バリア性包材中で使用される。酸素バリア性包材中の酸素は脱酸素剤に吸収されるため、同封された製品の酸素による酸化が防止され、製品の品質が保持されるものである。

【0003】従来の技術として、低分子フェノール化合物からなる脱酸素剤として、特開昭55-54034号公報に「低分子フェノール化合物の一種または二種以上と活性炭とを配合してなることを特徴とする脱酸素剤」、特開昭55-85388号公報に「活性炭および低分子フェノール化合物および吸湿性物質を配合してなる脱酸素剤」、特開昭57-190649号公報に「カテコール、活性炭、及びアルカリ性化合物と水分供与性化合物を配合してなる脱酸素剤」が記載されている。

【0004】前記3件の特許公開公報には、低分子フェノール化合物の酸化触媒として活性炭が有効であると記載されている。例えば特開昭55-54034号公報の2欄18行～3欄4行に「フェノール化合物は種々の触媒によっても遊離酸素と反応することが知られている。前記のフェノール化合物の各種の酸化反応は、従来は、フェノール化合物から種々の酸化生成物を合成する目的、すなわち有機合成の目的で利用されてきているものであり、その酸化反応条件は比較的高温、高圧の過激な条件が使用されている。このような背景に対し本発明者は、フェノール化合物の遊離酸素による酸化反応を密閉系で行なわせれば有効な脱酸素方法として利用できるものと考え、種々検討した結果、カテコール、ピロガロール等の比較的低温分子のフェノール化合物が、活性炭の存在下で効果的に密閉系内より酸素を除去できること

を明らかにしたものである。」、特開昭55-85388号公報の4欄6行～9行に「フェノール化合物が活性炭を触媒として、遊離酸素により酸化される反応を利用したものであり、この方式が脱酸素剤として利用し得ることは、すでに本発明者により見出されている。」、特開昭57-190649号公報の4欄20行～22行に「植物系に比べて鉱物系活性炭の方が脱酸素効果が優れており、また鉱物系の中でも石炭系活性炭が優れている。」「ことなどが記載されており、低分子フェノール化合物の常温、常圧の酸化触媒として活性炭以外に有効な触媒が存在するとは考えられなかった。

【0005】前記3件の特許公開公報による脱酸素剤は、20℃を超えるような环境温度では充分な脱酸素速度を有するが、0～10℃のような比較的低温の環境下では、20℃の環境下における脱酸素速度と比較して、著しく脱酸素速度が低下する欠点を有していた。そこで、有毒ガスが発生することがなく、金属探知機に反応することがなく、しかも比較的低温下でも脱酸素速度が大きく、さらに生産の容易な脱酸素剤の開発が望まれていた。

【0006】これに対して本発明者は、低分子フェノール類の酸化反応について種々の検討を行った結果、特開昭55-54034号公報、特開昭57-190649号公報に記載されているような、活性炭の触媒作用による低分子フェノール類の酸化反応は、低温ではきわめて遅いこと、②水、アルカリ性化合物の添加量を増量することは脱酸素を顕著な促進効果が見られないこと、しかも過剰な水、アルカリ性化合物の添加では充満量に対する脱酸素能力が脱酸素剤が粘土状あるいは液状になり均一な通気性包材への安定した充填が困難になること、を見出した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、比較的低温下でも充分な脱酸素能力を有する脱酸素剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点に対して、鋭意研究を重ねた結果、無機塩、無機水酸化物または無機酸化物の粉体あるいは造粒体である無機物水難溶性固体に全くべき酸化触媒機能があることを見出し、本発明を完成した。

【0009】本発明の脱酸素剤は無機塩、無機水酸化物または無機酸化物の粉体あるいは造粒体である水難溶性固体と、水と、アルカリ性物質および低分子フェノール化合物から成っている。本発明者らは、該脱酸素剤が、活性炭と、水と、アルカリ性物質および低分子フェノール化合物から成っている公知の脱酸素剤に比較して、比較的低温（0～10℃程度）において脱酸素性能が特に優れていることを見出した。

【0010】本発明に使用される低分子フェノール化合

3

物としては、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、クレゾール、およびヒロガロールから選ぶことが好ましく、低分子フェノール化合物は少なくとも一種を用いることができる。

【0011】本発明に用いられる無機炭、無機水酸化物又は無機酸化物の水難溶性固体は、ゼオライト、バーライト、含水イノケイ酸マグネシウム鉱物、珪藻土、活性白土、シリカ、カオリン、タルク、ベントナイト、活性アルミナ、石膏、シリカアルミナ、クイ酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化鉄の粉体または造粒体である。なかでも炭酸カルシウム、含水イノケイ酸マグネシウム鉱物が特に好ましい。水難溶性固体は少なくとも一種を用いることができる。水難溶性固体を配合することにより、脱酸素剤中の他の成分と酸素との接触面積を大きくすることができ、酸素吸収量を増加させることができる。また、本発明の目的を損なわない範囲で脱臭のために活性炭を、添加することも可能である。

【0012】前記水難溶性固体の粒径は10mm以下が好ましく、3mm以下が特に好ましい。粒径が10mmを越える場合は水難溶性固体が、他の脱酸素剤の成分と均一に混合しないので好ましくない。また水難溶性固体の細孔体積は10ml/g以下が好ましく、2.0ml/g以下が特に好ましい。粒径が大きく、且つ細孔体積が小さい場合、水難溶性固体の低分子フェノール化合物に対する酸化触媒活性は低くなる傾向がある。10ml/g以上では、脱酸素剤が、単位重量当たりの酸素吸収量が小さくなるので、脱酸素剤を包装する透気性包材が大きくなり、食品包装体への装填面での不備が生じる。なお、造粒体は、粉体に比較して混合、充填作業時の作業性に優れている。

【0013】前記水難溶性固体の添加量は、水難溶性固体の種類及び他成分との関係で適宜選択され、低分子フェノール化合物100重量部に於して10重量部以上が好ましく、50重量部から1000重量部が特に好ましい。10重量部未満では脱酸素能力は低下し、1000重量部を越えると、単位重量当たりの酸素吸収量が小さくなるので、脱酸素剤を包装する透気性包材が大きくなり、食品包装体への装填面での不備が生じる。

【0014】また、触媒としての機能を有するアルカリ性化合物としては、特に限定されないが、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムが好ましく、アルカリ性化合物は少なくとも一種を用いる。

【0015】アルカリ性化合物の配合量は、アルカリ性

4

化合物の種類によって異なるが、低分子フェノール化合物100重量部に対し、1〜500重量部が好ましく、10〜200重量部がより好ましい。アルカリ性化合物の配合量が1重量部未満の場合には脱酸素速度が低下し、好ましくない。また、アルカリ性化合物の配合量が500重量部より多くなると単位重量当たりの酸素吸収量が小さくなるので、脱酸素剤を包装する透気性包材が大きくなり、食品包装体への装填面での不備が生じる。

【0016】触媒としての機能を有する水の配合量は、他成分との関係で適宜選択され、特に限定されないが、低分子フェノール化合物100重量部に対し、10〜1000重量部が好ましく、30〜200重量部が特に好ましい。水の配合量が10重量部未満の場合には脱酸素速度が低下し、好ましくない。また、水の配合量が100重量部より多くなると脱酸素剤が粘土状あるいは液状となり透気性包材への装填面での不備が生じる。

【0017】

【実施例】本発明の脱酸素剤について、実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0018】実施例1

表1に示す配合で、カテコール100g、活性白土（和光純薬（株）製）200g、炭酸ナトリウム50g、水50gを窒素雰囲気中で充分に混合し脱酸素剤を得た。得られた脱酸素剤の3.2gを透気包材に充填し、直ちに空気500mlと共に酸素バリア性包材に入れ、密封後5℃の雰囲気下に放置し、24時間後の酸素バリア包材中の酸素濃度を測定した。測定結果を表1に示した。

【0019】実施例2

表1に示す配合で、カテコール、含水イノケイ酸マグネシウム鉱物（水澤化学（株）製：商品名エードプラスG）、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表1に示した。

【0020】実施例3

表1に示す配合で、カテコール、カオリン（菱三商事製：商品名UW90）、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表1に示した。

【0021】実施例4

表1に示す配合で、カテコール、酸化マグネシウム（和光純薬（株）製）、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

40

		実 施 例			
		1	2	3	4
配合 ・ 重量 部	カテコール	100	100	100	100
	活性炭	200	—	—	—
	含ネイノケイ酸 マグネシウム酸化物	—	200	—	—
	カオリン	—	—	200	—
	酸化マグネシウム	—	—	—	200
	炭酸ナトリウム	50	50	50	50
	水	50	50	50	50
	放置温度	5℃	5℃	5℃	5℃
	24時間後酸養濃度	1.3%	0.4%	0.8%	0.9%

【0023】実施例5

表2に示す配合で、カテコール、ケイ酸カルシウム（和光純薬（株）製）、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表2に示した。

【0024】実施例6

表2に示す配合で、カテコール、水酸化アルミニウム（和光純薬（株）製）、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表2に示した。

【0025】実施例7

表2に示す配合で、カテコール、炭酸カルシウム（和光純薬（株）製）、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤*

*を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表2に示した。

【0026】実施例8

造粒炭酸カルシウムの調製：生石灰を水として石灰乳を得、それに炭酸ガスを吹き込み反応させた後、ろ過、乾燥、粉碎、篩分け工程を経て粒径0.1～2.0mm、細孔体積0.65ml/gを有する造粒炭酸カルシウムを得た。表2に示す配合で、カテコール、造粒炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、実施例1と同様に評価した。測定結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

		実 施 例			
		5	6	7	8
配合 ・ 重量 部	カテコール	100	100	100	100
	ケイ酸カルシウム	200	—	—	—
	水酸化アルミニウム	—	200	—	—
	炭酸カルシウム	—	—	200	—
	造粒炭酸カルシウム	—	—	—	200
	炭酸ナトリウム	50	50	50	50
	水	50	50	50	50
	放置温度	5℃	5℃	5℃	5℃
	24時間後酸養濃度	1.0%	1.8%	0.8%	0.4%

【0028】比較例1

表3に示す配合で、カテコール、活性炭（和光純薬（株）製）、炭酸ナトリウム、水を実施例1と同様に混合し脱酸素剤を得、3.2gの脱酸素剤を透気包材に充填し、空気500mlと共に酸素バリア性包材に入れ、密封後20℃の雰囲気下に放置し、24時間後の酸素バリア包材中の酸素濃度を測定した。測定結果を表3に示した。

【0029】比較例2

表3に示す配合で、比較例1と全く同様にしてカテコール、活性炭、炭酸ナトリウム、水を混合し脱酸素剤を得、3.2gの脱酸素剤を透気包材に充填し、空気500mlと共に酸素バリア性包材に入れ、密封後5℃の雰囲気下に放置し、24時間後の酸素バリア包材中の酸素濃度

※濃度を測定した。測定結果を表3に示した。

【0030】

【表3】

		比 較 例	
		1	2
配合 ・ 重量 部	カテコール	100	100
	活性炭	200	200
	炭酸ナトリウム	50	50
	水	50	50
	放置温度	20℃	5℃
24時間後酸素濃度		1.3%	9.0%

【0031】無機炭、無機水酸化物または無機炭酸物の粉体あるいは造粒体である水溶性性固体を配合した脱酸

7

素剤（実施例1～8）は、環境温度が5℃と低いにも拘わらず、水難溶性固体の触媒効果によって脱酸素反応が促進され、24時間後の残存酸素濃度がそれぞれ2.0%以下と低くて極めて良好であった。一方、活性炭を配合した脱酸素剤（比較例1）は、20℃の雰囲気下に放置した場合は、24時間後の残存酸素濃度1.3%まで低下したにもかかわらず、実施例1～8と同じ放置温度（5℃）では、残存酸素濃度は9.0%にしか低下しなかった。

【0032】

【発明の効果】以上詳しく説明したように、本発明に係

8

る脱酸素剤は、触媒効果の優れた無機塩、無機水酸化物または無機酸化物の水難溶性固体を利用することにより、有毒ガスが発生することがなく、金属探知機に反応することがなく、低温環境下でも脱酸素速度が速く、実用上極めて有用である。しかも、活性炭と異なり難燃性の水難溶性固体を混合した脱酸素剤は低分子フェノールの酸化反応に伴う発熱時の脱酸素剤の発火性を低下させる。また、活性炭に比較して、無機塩、無機水酸化物または無機酸化物の水難溶性固体は安価であるので、水難溶性固体の利用は脱酸素剤の生産コストを低下させることも可能である。

10